

特許文庫 ⑤

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭55-108667

⑫ Int. Cl.<sup>2</sup>

識別記号

片内整理番号

⑬ 公開 昭和55年(1980)8月21日

G 03 G 5/06

1 0 4

7265-2H

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑭ 電子写真用感光体

6号株式会社リコー内

⑮ 出 願 人 株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番

6号

⑯ 特 願 昭54-15318

⑰ 出 願 昭54(1979)2月13日

⑱ 発 明 者 酒井清

⑲ 代 理 人 弁理士 月村茂

外1名

東京都大田区中馬込1丁目3番

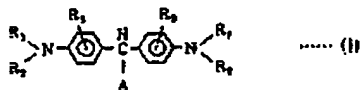
# 明 細 書

## 1. 発明の名称

電子写真用感光体

## 2. 特許請求の範囲

1. 導電性支持体上に形成せしめた感光層の中に下記一般式(I)で示される化合物を含有せしめたことを特徴とする電子写真用感光体



式中、Aは置換又は無置換の炭素架式基を表わし、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はそれぞれ同一でも異つていてもよく水素、炭素数1～4のアルキル基、ハロゲン置換アルキル基、ヒドロキシアルキルアルコキシ置換アルキル基、シアノアルキル基、アラルキル基を表わし、又、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は互いに結合し、環素を含む複素環を形成していてもよい。又、R<sub>3</sub>は水素、炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲンを表わす。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は電子写真用感光体に關し、さらに詳

しくは導電性支持体上に形成せしめた感光層の中に、前記一般式(I)で示される化合物を含有せしめたことを特徴とする電子写真用感光体に關する。

従来、電子写真方式において使用される感光体の光導電性材料として用いられているものに、セレン、酸化カドミウム、酸化亜鉛などの無機物質がある。ここにいう「電子写真方式」とは、一般に、光導電性の感光体をまず暗所で、例えばコロナ放電によつて帯電せしめ、次いで被写体光し、感光層のみの電荷を選択的に消滅せしめて所望画像を得、この画像部をトナーと呼ばれている染料、顔料などの着色剤と高分子物質などの結合剤よりなる複電液粒子などを用いた現像手段で可視化して画像を形成するようにした画像形成法の一つである。このように電子写真法において感光体に要求される基本的特性としては、(1)暗所で適当な電位に帯電できること、(2)暗所において電荷の逸散が少ないこと、(3)光照射によつて速やかに電荷を消滅せしめうるこ

となどがあげられる。従来用いられている前記感光物質は、多くの長所を持つていたと同時にさまざまな欠点を有していることは事実である。例えば、現在広く用いられているセレンは前記(1)~(3)の条件は十分に満足するが、製造する条件がむずかしく、製造コストが高くなり、可塑性がなく、ベルト状に加工することがむずかしく、熱や機械的の衝撃に敏感なため取扱いに注意を要するなどの欠点もある。硫化カドミウムや硫化亜鉛は、結合剤としての樹脂に分散させて感光体として用いられているが、予備性、強度、引張り強度、耐摩耗性などの機械的な欠点があるためにそのままだでは反復して使用することができない。

近年、これら感光物質の欠点を排除するためにいろいろの有機物質を用いた電子写真用感光体が提案され、実用に供されているものもある。例えば、ポリ-N-ビニルカルbazolと2,4,7-トリメチロフルオレン-9-オンとからなる感光体(米国特許3484237)、ポリ-

- 3 -

特開 昭35-108667(2)

N-ビニルカルbazolをピリリウム塩系色素で増感したもの(特公附48-28568)、有機顔料を主成分とする感光体(特開昭47-37543)、染料と樹脂とからなる結晶結体を主成分とする感光体(特開昭47-10735)などである。これらの感光体は優れた特性を有するものであり、実用的にも価値が高いと思われるものであるが、電子写真装置において、感光体に対するいろいろの要求を考慮すると、まだこれらの要求を十分に満足するものが得られていないのが実情である。一方、これら優れた感光体は、目的によりまたは作製方法により違いはあるが、一般的にいって優れた光導電性物質を使用することにより優れた特性を承している。

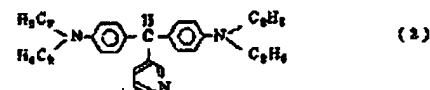
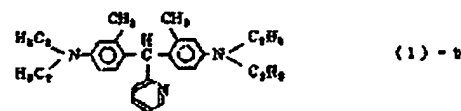
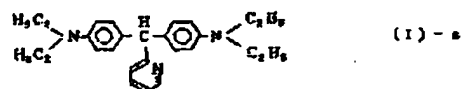
本発明者らは、これら光導電性物質の研究を行つた結果、前記一般式(1)で表わされる、ジフェニルメタン化合物が、電子写真用感光体の光導電性物質として有効に働き、さらにまた電荷運搬体添加物質としてすぐれていることを発見した。すなわち、上記ジフェニルメタン化合物は、

- 4 -

後述するように、いろいろの材料と組合せることによつて、予期しない効果を有する感光体を提供しうることを見出した。本発明はこの発見に基づくものである。

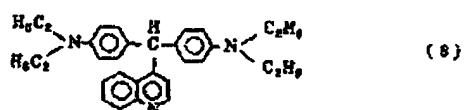
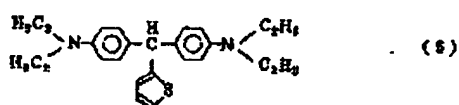
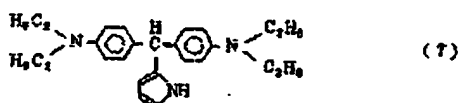
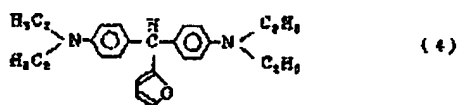
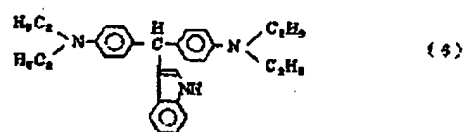
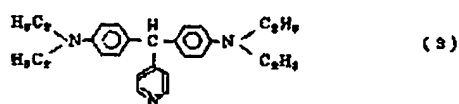
本発明に創案される前記一般式(1)のジフェニルメタン化合物は重合剤の存在下、アミン誘導体と、芳香環アルデヒドを反応せしめることにより、得られる。前記一般式(1)に相当するジフェニルメタン化合物を例示すると次の通りである。

(以下余白)



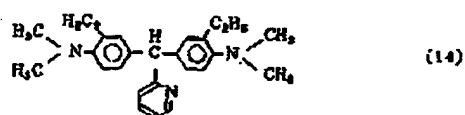
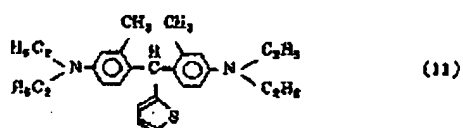
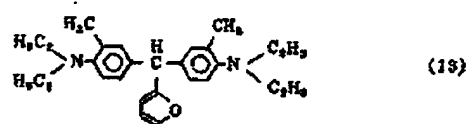
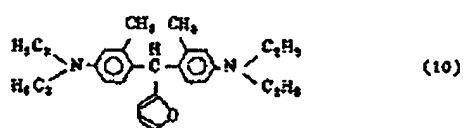
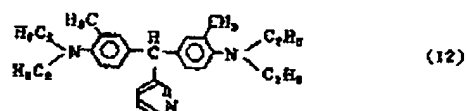
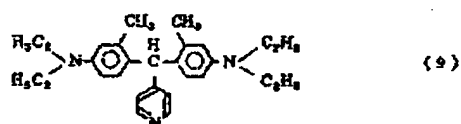
- 5 -

- 5 -



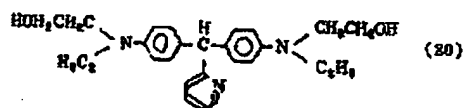
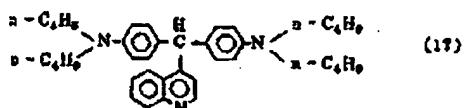
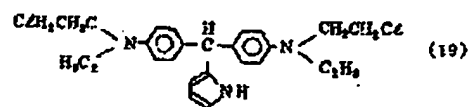
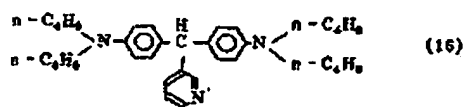
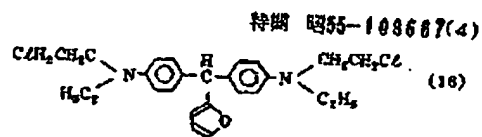
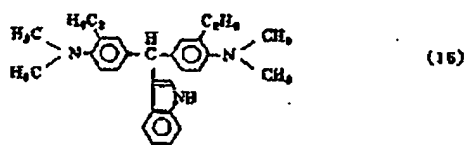
- 2 -

- 8 -



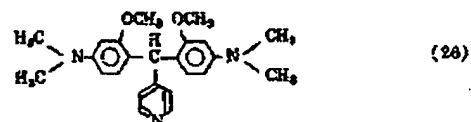
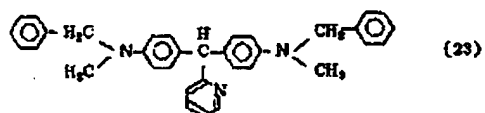
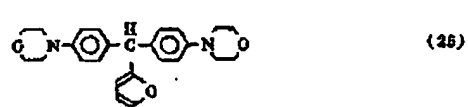
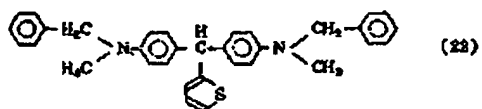
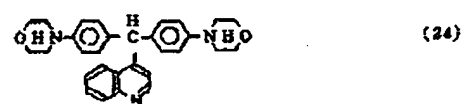
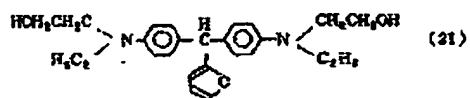
— 1 —

- 10 -



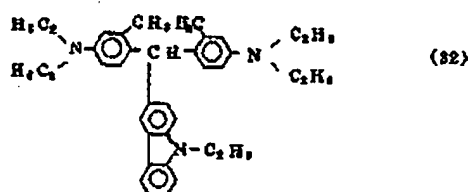
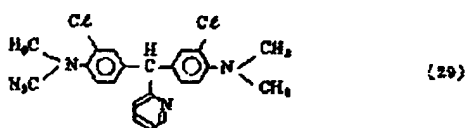
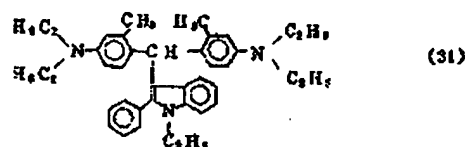
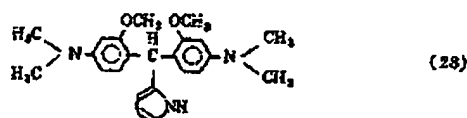
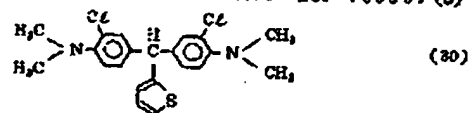
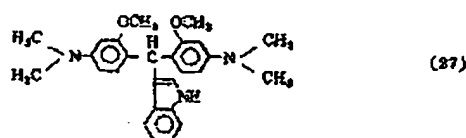
- 11 -

- 12 -



- 13 -

- 14 -



- 15 -

- 16 -

本発明の感光体は以上のようジフェニルメタン化合物を含有するものであるが、これらジフェニルメタン化合物の配向の仕方によつて、第1図〜第3図に示したようにして用いることができる。第1図の感光体は導電性支持体1の上にジフェニルメタン化合物、増感剤および結合剤（樹脂）よりなる感光層2を設けたものである。第2図の感光体は導電性支持体1の上に電荷担体発生物質3を、ジフェニルメタン化合物と結合剤からなる電荷移動媒体4の中に分散せしめた感光層2を設けたものである。また第3図の感光体は導電性支持体1の上に電荷担体発生物質3を主成分とする電荷担体発生層3と、ジフェニルメタン化合物を含む電荷移動媒体4からなる感光層2を設けたものである。

第1図の感光体において、ジフェニルメタン化合物は光導電性物質として作用し、光波長に必要電荷担体の生成および移動はジフェニルメタン化合物を介して行なわれる。しかしながらジフェニルメタン化合物は光の可視領域にか

いてはほとんど吸収を有していないので、可視光で画像を形成する目的のためには可視領域に吸収を有する増感剤を添加して増感する必要がある。

第2図の感光体の場合には、ジフェニルメタン化合物が、結合剤（または結合剤と可塑剤）とともに電荷移動媒体を形成し、一方無機または有機の染料のような電荷担体発生物質が、電荷担体を発生する。この場合、電荷移動媒体は主として電荷担体発生物質が発生する電荷担体を受け入れ、これを移動する働きを担っている。ここで電荷担体発生物質とジフェニルメタン化合物が、大いに、主として可視領域において吸収波長領域が重ならないというのが基本的条件である。これは、電荷担体発生物質に電荷担体を効率よく発生するためには、電荷担体発生物質が、光を透過させる必要があるからである。本発明記載のジフェニルメタン化合物は可視領域にほとんど吸収がなく、一般に可視領域の光線を吸収し、電荷担体を発生する電荷

- 17 -

- 18 -

感体発生物質と組合わせた場合、特に有効に電荷移動物質として働くのがその特長である。

第3図の感光体では電荷移動媒体層4を透過した光が、電荷担体発生層5に到達し、その領域で電荷担体の発生が起り、一方、電荷移動媒体層は電荷担体の注入を受け、その移動を行うもので、光波長に必要を電荷担体の発生は、電荷担体発生物質で行なわれ、また電荷担体の移動は、電荷移動媒体(主として本発明のジフエニルメタン化合物が動く)で行なわれるという機構は第2図に示した感光体の場合と同様である。ここでも、ジフエニルメタン化合物は電荷移動物質として働く。

第1図の感光体を作製するには、組合剤を溶かしした溶媒にジフエニルメタン化合物を溶解し、さらに必要に応じて、増感剤を加えた液を、導電性支持体上に塗布、乾燥する。第2図の感光体を作製するにはジフエニルメタン化合物と組合剤を溶解した溶媒に電荷担体発生物質の微粒子を分散せしめ、これを導電性支持体上に塗

-19-

特開 昭55-108647(6)

布、乾燥する。また第3図の感光体は、導電性支持体上に、電荷担体発生物質を直接塗布するか、あるいは、電荷担体発生物質の微粒子を、必要に応じて組合剤を溶解した適当な溶媒中に分散し、さらに必要があれば、例えばペフ樹脂などの方法によつて塗布仕上げをするか、塗布を調整した後、その上にジフエニルメタン化合物および組合剤を含む溶媒を塗布乾燥して得られる。塗布は通常の手段、例えばドクターブレード、ワイヤーバーなどを用いて行う。

感光層の厚さは第1図および第2図のものでは3~50μ、好ましくは5~20μである。また第3図のものでは、電荷担体発生層の厚さは、5μ以下、好ましくは2μ以下であり、電荷移動層の厚さは3~50μ、好ましくは5~20μである。また第1図の感光体において、感光層中のジフエニルメタン化合物の割合は、感光層に対して30~70重量%、好ましくは約50重量%である。また、可視領域に感光性を与えるために用いられる増感剤は、感光層

-20-

に対して0.1~5重量%、好ましくは0.5~3重量%である。第2図の感光体において、感光層中のジフエニルメタン化合物の割合は10~95重量%、好ましくは30~90重量%であり、また電荷担体発生物質の割合は50重量%以下、好ましくは30重量%以下である。第3図の感光体における電荷移動層中のジフエニルメタン化合物の割合は、第2図の感光体の感光層の場合と同様に10~95重量%、好ましくは30~90重量%である。なお、第1~3図のいずれの感光体の作製においても、組合剤とともに可塑剤を用いることができる。

本発明の感光体において、導電性支持体としては、アルミニウムなどの金属板または金属箔、アルミニウムなどの金属を蒸着したプラスチックフィルム、あるいは、導電絶縁を施した紙などが用いられる。組合剤としては、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリクトン、ポリーゴネートなどの組合樹脂や、ポリビニルピクリン、ポリスチレン、ポリ-

-21-

N-ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミドのようをビニル重合体などが用いられるが、絶縁性かつ吸湿性のある樹脂はすべて使用できる。可塑剤としてはハロゲン化パラフィン、ポリ塩化ビフェニル、ジメチルシロキサン、ジブチルフタレートなどが用いられる。また第1図の感光体に用いられる増感剤としては、ブリリアントグリーン、ピクトリアブルーB、メチルバイオレット、タリスタルバイオレット、アシッドバイオレット6Bのようをトリアルルメタン染料、ロードミンB、ロードミンG、ロードミンQエキストラ、エオジンB、エリスロシン、ローズベンガル、フロレンセンのようをキサンタン染料、メチレンブルーのようをシアジン染料、シアニンのようをシアニン染料、2,6-ジフエニル-4-(4-N,N-ジメチルアミノフェニル)シアニリウムパータコレート、日特公開88-25658に記載されているベンゾピリリウム塩などのピリリウム染料などが挙げられる。

-22-

第2図、第3図に用いられる電荷発生材料としては、例えば、セレン、セレン-テルル、硫化カドミウム、硫化カドミウム-セレンなどの無機材料、有機材料としては、例えば、シアニビジメントブルー-26（カラーインデックスCI 21180）、シアニビジメントレッド41（CI 21200）、シアニアジッドレッド53（CI 45109）、シアニベージアグレッド9（CI 45210）などのアゾ染料、例えばシアニビジメントブルー-16（CI 74100）などのフタロシアニン系染料、例えばシアニバットブラウン5（CI 73410）、シアニバットダイ（CI 73030）などのインジゴ系染料、アムゴスカークレットB（バイエル社製）インダノレンスカークレットR（バイエル社製）などのペリレン系染料などがあげられる。

なお、以上のようにして得られる感光体には、いづれも導電性支持体と感光層の間に必要に応じて緩衝層又はバリヤ層を設けることができる。これらの層に用いられる材料としてはポリアミ

-23-

ン酸バンタイトL）8部、およびテトラヒドロフラン45部を混合、溶解して得た電荷移動形成液を、上記の電荷担体発生層上にドクターブレードを用いて塗布し、100℃で10分間乾燥して厚さ約10μmの電荷移動層を形成せしめて感光体1をつくつた。この感光体について、静電複写紙試験装置（K R 川口電機製作所製、SP428型）を用いて、-65Vのコロナ放電を20秒間行なつて負に帯電せしめた後、20秒間暗所に放置し、その時の表面電位 $V_{po}$ （V）を測定し、次いでタンダステンランプによつてその表面が照度20ルクスになるようにして光を照射し、その表面電位が $V_{po}$ の1/2になるまでの時間（秒）を求め、感光感度 $S_x$ （ルクス・秒）を得た。その結果は $V_{po} = -1210$  V,  $S_x = 2.7$  ルクス・秒であつた。

-24-

特許 昭55-108667(7)

ド、エトロセルローズ、酸化アルミニウムなどが適当で、また膜厚は1μ以下が好ましい。本発明の感光体を用いて複写を行なうには、感光面に帯電、露光を施した後、現像を行ない、必要によつて紙などに転写を行なうことにより達成される。

本発明の感光体は一般に感度が高く、また可溶性に高むなどのすぐれた特性を有する。

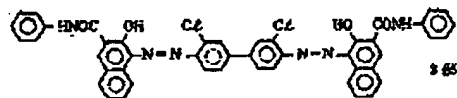
以下に実施例を示す。下記実施例において御はすべて重量部を示す。

#### 実施例1

ダイアンプル（シアニビジメントブルー-26 CI 21180）8部に、テトラヒドロフラン95部を加え、これをボールミル中で粉砕、混合して電荷担体発生材料分散液を得た。これをアルミニウム蒸着したポリエステルフィルム上にドクターブレードを用いて塗布し、自然乾燥して厚さ1μmの電荷担体発生層を形成せしめた。次いで構造式(8)で示されるジフェニルメタン化合物2部、ポリカーボネート樹脂（タイ

-24-

#### 実施例2



ポリエステル樹脂（デュポン社製、ポリエステルアドヒーズ 4960） 1部

テトラヒドロフラン 95部

上記成分をボールミル中で粉砕、混合して電荷担体発生材料分散液を得た。これをアルミニウム蒸着したポリエステルフィルム上にドクターブレードを用いて塗布し、80℃の乾燥箱中で5分間乾燥して厚さ1μmの電荷担体発生層を形成せしめた。次いで、構造式(11)で示されるジフェニルメタン化合物2部、ポリカーボネート樹脂（バンタイトL）8部およびテトラヒドロフラン45部を混合溶解して得た電荷移動形成液を、電荷担体発生層上にドクターブレードを用いて塗布し、100℃で10分間乾燥し

-25-

て、厚さ1.6μの電荷移動層を形成せしめて、本発明の感光体No.2をつくつた。この感光体について実施例1と同様に負荷電を行ない、 $V_{po}$ 、 $\beta\%$ を測定した。この結果は $V_{po} = -610V$ 、 $\beta\% = 3.1$ ルクス・秒であつた。

## 実施例3

厚さ約300μのアルミニウム膜上に、セレンを厚さ1μに真空蒸着して電荷担体発生層を形成せしめた。次いで、構造式(12)のジフェニルメタン化合物と酸、ポリエステル樹脂(デュポン社製ポリエステルアドヒーズ49060)8部およびナトリウムヒドロフラニ45部を混合溶解して電荷移動層形成液をつくり、これを上記の電荷担体発生層(セレン蒸着層)上にドクターブレードを用いて塗布し、自然乾燥した後、減圧下で乾燥して厚さ約10μの電荷移動層を形成せしめて、本発明の感光体No.3を得た。この感光体を実施例1と同じようにして $V_{po}$ および $\beta\%$ を測定した。その結果は $V_{po} = -960V$ 、 $\beta\% = 7.5$ ルクス・秒であつた。

-27-

た。

## 実施例5

ダイアンプルー(CI 81180)1部にアトラヒドロフラン158部を加えた混合液をガラス中で粉砕混合した後、これに構造式(21)のジフェニルメタン化合物18部、ポリエステル樹脂(デュポン社製ポリエステルアドヒーズ49060)18部を加えて、さらに混合して得た感光体形成液をアルミニウム蒸着ポリエステルフィルム上にドクターブレードを用いて塗布し、100℃で30分間乾燥して厚さ約16μの感光層を形成せしめて、本発明の感光体No.5を作成した。この感光体を用い、実施例1で用いた装置を使用し、+8KVのコロナ放電によつて正荷電せしめ、 $V_{po}$ および $\beta\%$ を測定した。その結果は $V_{po} = +750V$ 、 $\beta\% = 2.5$ ルクス・秒であつた。

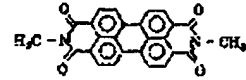
## 実施例6

実施例5において用いたダイアンプルーの代りにα型物質アロシアン及び構造式(21)のジ

-29-

## 実施例4

実施例3のセレンの代りにペリレン蒸着料



を厚さ約0.3μに真空蒸着して電荷担体発生層を形成せしめた。次いで電荷担体移動物質としては構造式(20)のジフェニルメタン化合物を用いた以外は、実施例3の場合と同様にして、感光体No.4を作成し、 $V_{po}$ 、 $\beta\%$ を測定した。その結果は $V_{po} = -930V$ 、 $\beta\% = 7.9$ ルクス・秒であつた。

実施例1〜4で得た感光体No.1〜No.4を用い、市販の複写機によつて負荷電せしめた後、原図を介して光照射して静電潜像を形成せしめ、正荷電トナーからなる乾式現像剤を用いて現像し、その画像を上質紙に静電的に転写して定着を行ない鮮明な画像を得た。現像剤として湿式現像剤を用いた場合にも同じように鮮明な画像を得

-28-

ジフェニルメタン化合物の代りに構造式(26)のジフェニルメタン化合物を用いた以外は実施例5とまったく同様にして、本発明の感光体No.6を作成し実施例5と同様に $V_{po}$ 、 $\beta\%$ を測定した。その結果は $V_{po} = +1120V$ 、 $\beta\% = 1.0$ ルクス・秒であつた。

## 実施例7

4-(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)-2,4-ジフェニルアピリリウムペラントロ2部をジクロリメタン98部に溶解し、この溶液にポリカーボネート樹脂(タイソニ製バンライトL)3部及び構造式(11)のジフェニルメタン化合物2部を加え溶解し、アルミニウム蒸着ポリエステルフィルム上にドクターブレードを用いて塗布し、100℃で10分間乾燥し、厚さ約10μの本発明の感光体No.7を作成し、実施例5と同様に $V_{po}$ 、 $\beta\%$ を測定した。その結果は $V_{po} = +1050V$ 、 $\beta\% = 5.1$ ルクス・秒であつた。

実施例5〜7で得た感光体No.5〜7を用い、

-30-



特開 昭55-108667(9)

- 1…導電性支持体 2, 2', 2''…感光層  
3…電荷担体発生物質 4…電荷移動層  
5…電荷担体発生源

市販の感光材によつて正帯電せしめた後、鉄板を介して、光照射して静電潜像を形成せしめ、負荷電トナーからなる乾式現像剤を用いて突線し、その画像を上質紙に静電的に転写して定着を行ない鮮明な画像を得た。換言角として、乾式現像剤を用いた場合にも同じように鮮明な画像を得た。

特許出願人 株式会社 リコー  
代理人 弁護士 月村



#### 実施例 8

実施例 5 において構造式 (21) のジフェニルメタン化合物を構造式 (1-b) のジフェニルメタン化合物 12 個に代えた以外は実施例 5 と同様にして、本発明の感光体 8 を作成した。この感光体を用い、実施例 1 で用いた装置を使用し、+6 kV のコロナ放電によつて正帯電せしめ、 $V_{po}$  および  $\beta$  を測定した。その結果は  $V_{po} = +760V$ ,  $\beta = 10.0$  ルンダス・秒であつた。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図～第 3 図は本発明にかかわる電子写真用感光体の断面方向に拡大した断面図である。

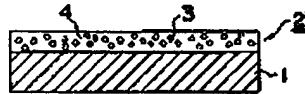
- 31 -

- 32 -

第 1 図



第 2 図



第 3 図

